

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-224937

[ST.10/C]:

[JP2002-224937]

出 願 人

Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044257

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-290

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社東京研究所内

【氏名】 大野 大典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社東京研究所内

【氏名】 宮本 真

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

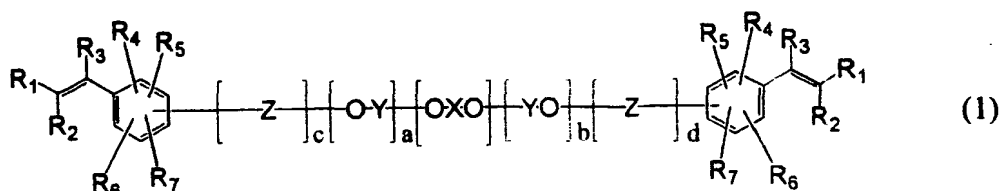
【発明の名称】 ビニル化合物およびその硬化物

【特許請求の範囲】

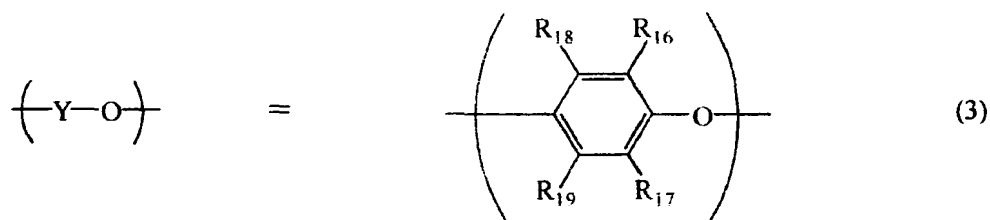
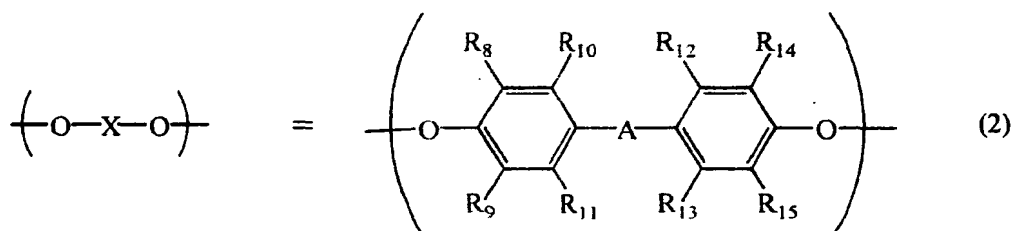
【請求項 1】

以下の一般式(1)で示されるビニル化合物

【化 1】



【化 2】



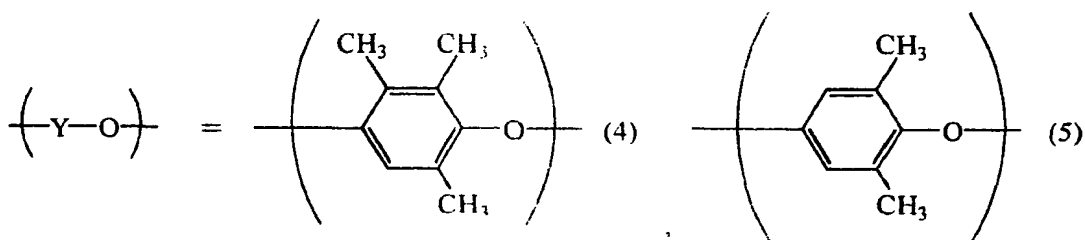
(式中、R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>7</sub>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはフェニル基である。-(O-X-O)-は構造式(2)で示され、R<sub>8</sub>,R<sub>9</sub>, R<sub>14</sub>,R<sub>15</sub>は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R<sub>10</sub>,R<sub>11</sub>,R<sub>12</sub>,R<sub>13</sub>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは

、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R16,R17は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。)

【請求項2】

-(O-X-O)-の構造式(2)において、R8,R9,R14,R15がメチル基であり、-(Y-O)-が構造式(4)あるいは、構造式(5)あるいは、構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載のビニル化合物。

【化3】



【請求項3】

請求項1または請求項2記載のビニル化合物を含有する硬化性樹脂組成物

【請求項4】

請求項3記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なビニル化合物に関し、さらに該化合物を含有する硬化性樹脂組成物ならびにそれらの硬化物に関する。本発明のビニル化合物は、それ自体を重合させることによってまたは他の不飽和化合物と共重合させることによって、耐

熱性および誘電特性に優れた高分子材料を得ることができるものである。また、本発明のビニル化合物は、光重合開始剤と組み合わせることによって、感光性樹脂組成物とすることもでき、かかる感光性樹脂組成物は、レジスト用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、UV塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料等の広範な用途に用いることができる。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

従来、ビニル化合物は、感光材料、光学材料、歯科材料、電子材料、各種高分子の架橋剤など、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、耐薬品性、低吸水性、高屈折率、高破壊靱性、低誘電率、低誘電正接等が求められているが、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

#### 【 0 0 0 3 】

##### 【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱および光で硬化でき、硬化物が優れた耐熱性を有し、低誘電率、低誘電正接である新規なビニル化合物および硬化性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【 0 0 0 4 】

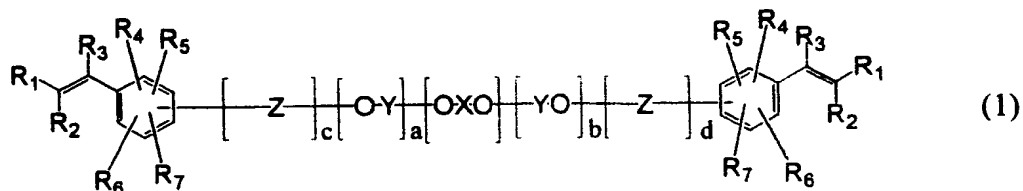
##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、PPEの優れた誘電特性・耐熱性を引継いだ2官能性PPEオリゴマーの末端に熱硬化性官能基を導入した化合物（特願2002-018508）、熱および光硬化性官能基を導入した化合物（特願2002-038156、特願2002-055765）を合成した。しかしながら、熱硬化性官能基を導入した化合物は、優れた低誘電特性を有するものの光硬化できず、一方、熱および光硬化性官能基を導入した化合物は、光硬化可能なものの熱硬化性化合物の低誘電特性には及んでいなかった。そこで、熱および光硬化性官能基を有し、熱硬化性化合物並の低誘電特性を有する化合物

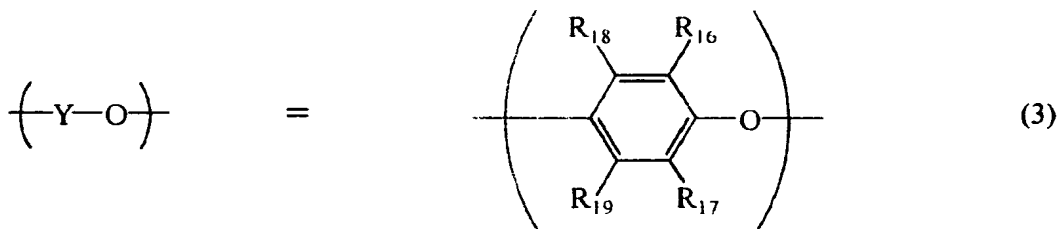
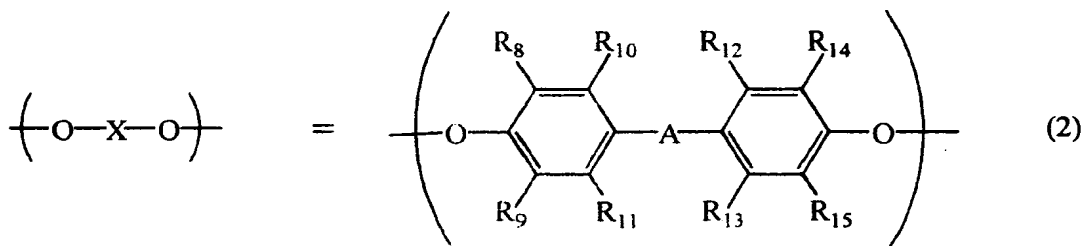
を得るために鋭意検討を重ねた結果、構造式(1)で示され、-(O-X-O)-が構造式(2)であり、-(Y-O)-が構造式(3)で定義される1種類の構造、または2種類以上の構造がランダムに配列した2官能PPEのオリゴマー体にビニル基を導入することで、硬化性が良好で低誘電率、低誘電正接、高耐熱の硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)に表されるビニル化合物に関する。

【0005】

【化4】



【化5】



【0006】

(式中、R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはフェニル基である。-(O-X-O)-は構造式(2)で示され、R8,R9, R14,R15は、同一または異なってもよく、ハロ

ゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R10,R11,R12,R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R16,R17は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。)

## 【 0 0 0 7 】

さらに本発明は前記一般式(1)で表されるビニル化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関し、さらには組成物を硬化してなる硬化物に関する。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明実施の形態】

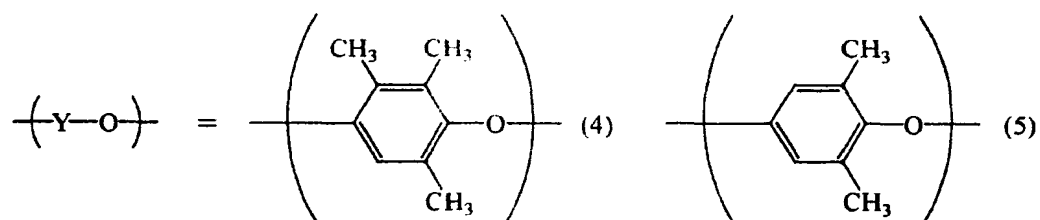
以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で表される化合物において、R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはフェニル基である。-(O-X-O)-は構造式(2)で示され、R8,R9,R14,R15は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R10,R11,R12,R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R16,R17は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン



原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。これらのなかでも好ましくは、R8,R9 , R14,R15は炭素数3以下のアルキル基、R10,R11,R12,R13は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、R16,R17は炭素数3以下のアルキル基、R18,R19は水素原子または炭素数3以下のアルキル基であり、特に好ましくは、-(O-X-O)-の構造式(2)において、R6,R7,R12,R13がメチル基であり、-(Y-O)-が構造式(4)あるいは、構造式(5)で示されるものである。

【0009】

【化6】

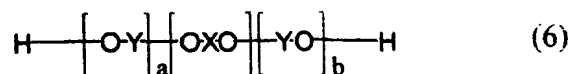


【0010】

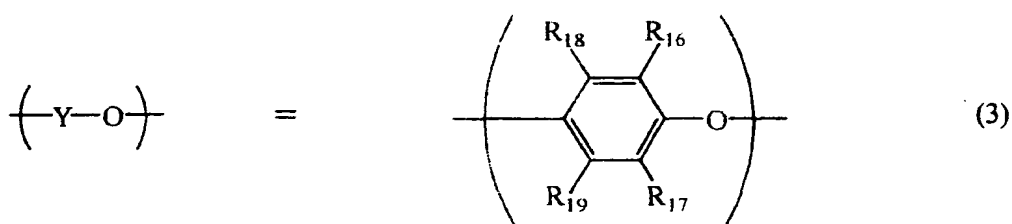
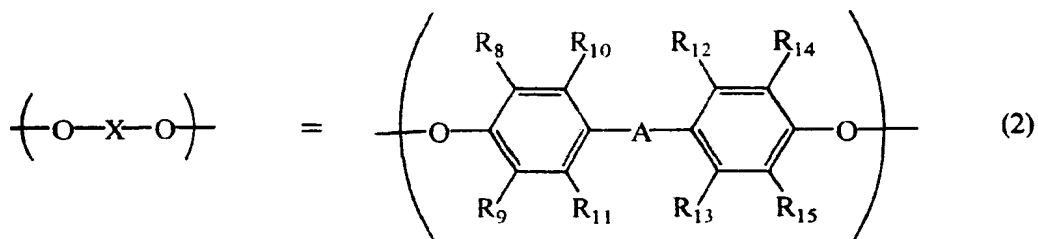
一般式(1)で表されるビニル化合物の製法は、特に限定されず、いかなる方法で製造してもよい。例えば、一般式(6)で示される化合物に対してクロロメチルスチレンを水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムエトキシド等のアルカリ触媒存在下で、必要に応じてベンジルトリn-ブチルアンモニウムブロマイド、18-クラウン-6-エーテル等の相間移動触媒を用いて反応させることにより得ることができる。

【0011】

【化7】



## 【化 8】



## 【0012】

(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、 $\text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{A}$ は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $\text{R}_{16}, \text{R}_{17}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{18}, \text{R}_{19}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $a, b$ は、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。)

## 【0013】

一般式(6)で示される化合物は、例えば、特願2002-018508に記載の2価フェノールと1価フェノールを共重合する方法で製造される。

## 【0014】

次に、本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。該硬化性樹脂組成物は、上述した本発明のビニル化合物を含有することを特徴とするものであり、公知のエポキシ樹脂、オキセタン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物、光および/または熱重合開始剤、光増感剤等を添加することも可能である。

#### 【 0 0 1 5 】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特願2001-353194、特願2002-018508に示されるPP E骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

#### 【 0 0 1 6 】

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ（トリフルオロメチル）パーフルオキシセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、OXT-101（東亜合成製商品名）、OXT-121（東亜合成製商品名）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の硬化性樹脂組成物にエポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂を使用する場合にはエポキシ樹脂硬化剤および/またはオキセタン樹脂硬化剤を使用することができる。該エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に公知のものが使用でき、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール

誘導体、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、ホスフィン系はホスホニウム系のリン化合物を挙げることができる。該オキセタン樹脂硬化剤としては公知のカチオン重合開始剤が使用できる。例えば、市販のものではサンエードSI-60L、サンエードSI-80L、サンエードSI-100L（三新化学工業製）、CI-2064（日本曹達製）、イルガキュア261（チバスペシャリティーケミカル製）、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-150（旭電化製）、サイラキュアーUVI-6990（UCC製）等が挙げられる。カチオン重合開始剤はエポキシ樹脂硬化剤としても使用できる。これらの硬化剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

## 【 0 0 1 8 】

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、エチレン、プロピレン、スチレン等のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価または多価アルコールの（メタ）アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、特願2001-387968、特願2002-038156に示されるPPE骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、特願2002-053653、特願2002-055765に示されるPPE骨格を有する（メタ）アクリレート、ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。これらの不飽和基を有する化合物は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

## 【 0 0 1 9 】

光重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンジル、ジアセチル等の $\alpha$ -ジケトン類、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾフェ

ノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 $\beta$ -メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（-4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

## 【 0 0 2 0 】

さらに、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種または2種以上を組み合わせ使用できる。該光増感剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。

## 【 0 0 2 1 】

熱重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、およびアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、必要に応じて、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、流動調整剤等の公知の添加剤を添加することができる。無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。このようにして得られた硬化性樹脂組成物は、ソルダーレジスト組成物、ビルドアップ配線板材料、絶縁塗料、接着剤、印刷インキ、コーティング剤等の各種用途に有用である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の硬化物は、前述の方法で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を、公知の方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。紫外線を用いて硬化を行う場合、紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプあるいはメタルハライドランプ等が使用できる。

## 【 0 0 2 4 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量の測定にゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた。

## 【 0 0 2 5 】

## 実施例 1

## (2官能PPEオリゴマー体の合成)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 40 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)45.4 g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(6)で示される樹脂イを98.8 g得た。樹脂イの数平均分子量は845、重量平均分子量1106、水酸基当量が451であった。

## 【 0 0 2 6 】

## (ビニル体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管を備えた反応器に樹脂イ47g、クロロメチルスチレン(東京化成製)26g、テトラヒドロフラン200g、炭酸カリウム24g、18-クラウン-

6エーテル6gを仕込み、反応温度30℃で攪拌を行った。NMR測定で反応を追跡し、攪拌6時間で反応を止めた。テトラヒドロフランをエバポレーションした後、トルエン200gで希釈、水洗を行った。有機層を濃縮し、メタノール中へ滴下して再沈殿を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して上記一般式(1)で示される樹脂口40gを得た。樹脂口の数平均分子量は1015、重量平均分子量は1504であった。

## 【 0 0 2 7 】

樹脂口10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ハを得た。

## 【 0 0 2 8 】

樹脂口6gをカルピトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173(チバスペシヤリティケミカルズ製、光重合開始剤)0.6gを添加した樹脂組成物ハをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃30分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置(アイグラフィックス製:UB0151、光源:メタルハライドランプ)を用いて2000mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ニの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ニの鉛筆引っかかり値(JIS K5400)はHであった。

## 【 0 0 2 9 】

## 実施例 2

## (2官能PPEオリゴマー体の合成)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3g(0.012mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g(0.55mol)、メチルエチルケトン400gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-シクロヘキシリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)51.8g(0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6g(0.48mol)を2L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた

溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式（6）で示される樹脂ホを102.6 g 得た。樹脂ホの数平均分子量は877、重量平均分子量1183、水酸基当量が477であった。

## 【 0 0 3 0 】

（ビニル体の合成）

攪拌装置、温度計、還流管を備えた反応器に樹脂ホ50g、クロロメチルスチレン（東京化成製）26g、テトラヒドロフラン200g、炭酸カリウム24g、18-クラウン-6エーテル6gを仕込み、反応温度30℃で攪拌を行った。NMR測定で反応を追跡し、攪拌6時間で反応を止めた。テトラヒドロフランをエバポレーションした後、トルエン200gで希釈、水洗を行った。有機層を濃縮し、メタノール中へ滴下して再沈殿を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して上記一般式（1）で示される樹脂へ42gを得た。樹脂への数平均分子量は1022、重量平均分子量は1533であった。

## 【 0 0 3 1 】

樹脂へ10 g を150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物トを得た。

## 【 0 0 3 2 】

樹脂へ6 g をカルピトールアセテート4 g に溶解し、ダロキュア1173（チバスペシヤリティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物チをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃30分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて2000mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物りの現像パターンが得られた。樹脂硬化物りの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はHであった。

## 【 0 0 3 3 】

## 実施例 3

（2官能PPEオリゴマー体の合成）

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 40



0 g を仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 g のメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチリデンビス(2,3,6-トリメチルフェノール)45.4 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(6)で示される樹脂ヌを97.4 g 得た。樹脂ヌの数平均分子量は852、重量平均分子量1133、水酸基当量が460であった。

## 【 0 0 3 4 】

(ビニル体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管を備えた反応器に樹脂ヌ48g、クロロメチルスチレン(東京化成製)26g、テトラヒドロフラン200g、炭酸カリウム24g、18-クラウン-6エーテル6gを仕込み、反応温度30℃で攪拌を行った。NMR測定で反応を追跡し、攪拌6時間で反応を止めた。テトラヒドロフランをエバポレーションした後、トルエン200gで希釈、水洗を行った。有機層を濃縮し、メタノール中へ滴下して再

沈殿を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して上記一般式(1)で示される樹脂ル38gを得た。樹脂ルの数平均分子量は1011、重量平均分子量は1510であった。

## 【 0 0 3 5 】

樹脂ル10 g を150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ヲを得た。

## 【 0 0 3 6 】

樹脂ル6 g をカルピトールアセテート4 g に溶解し、ダロキュア1173(チバスペシャリティケミカルズ製、光重合開始剤)0.6gを添加した樹脂組成物ヲをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃30分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置(アイグラフィックス製:UB0151、光源:メタルハ

ライドランプ) を用いて2000mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物力の現像パターンが得られた。樹脂硬化物力の鉛筆引っかき値 (JIS K5400) はHであった。

## 【 0 0 3 7 】

## 実施例 4

## (2官能PPEオリゴマー体の合成)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)68.8 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(6)で示される樹脂ヨを114.6 g得た。樹脂ヨの数平均分子量は934、重量平均分子量1223、水酸基当量が496であった。

## 【 0 0 3 8 】

## (ビニル体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管を備えた反応器に樹脂ヨ52g、クロロメチルスチレン(東京化成製) 26g、テトラヒドロフラン200g、炭酸カリウム24g、18-クラウン-6エーテル6gを仕込み、反応温度30℃で攪拌を行った。NMR測定で反応を追跡し、攪拌6時間で反応を止めた。テトラヒドロフランをエバポレーションした後、トルエン200gで希釈、水洗を行った。有機層を濃縮し、メタノール中へ滴下して再沈殿を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して上記一般式(1)で示される樹脂タ44gを得た。樹脂タの数平均分子量は1107、重量平均分子量は1651であった。

## 【 0 0 3 9 】

樹脂タ10 gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物レを得た。

#### 【0040】

樹脂タ6 gをカルピトールアセテート4 gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシヤリティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物ソをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃30分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて2000mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ツの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ツの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はHであった。

#### 【0041】

##### 実施例 5

##### 2官能PPEオリゴマー体の合成

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2 Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール) 41.0 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(6)で示される樹脂ネを94.6 g得た。樹脂ネの数平均分子量は801、重量平均分子量1081、水酸基当量が455であった。

#### 【0042】

##### (ビニル体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管を備えた反応器に樹脂ネ48g、クロロメチルスチレン（東京化成製）26g、テトラヒドロフラン200g、炭酸カリウム24g、18-クラウン-

6エーテル6gを仕込み、反応温度30℃で攪拌を行った。NMR測定で反応を追跡し、攪拌6時間で反応を止めた。テトラヒドロフランをエバポレーションした後、トルエン200gで希釈、水洗を行った。有機層を濃縮し、メタノール中へ滴下して再沈殿を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して上記一般式（1）で示される樹脂ナ39gを得た。樹脂ナの数平均分子量は988、重量平均分子量は1420であった。

## 【 0 0 4 3 】

樹脂ナ10gを150℃で熔融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ラを得た。

## 【 0 0 4 4 】

樹脂ナ6gをカルピトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャルティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物ムをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃30分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて2000mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ウの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ウの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はHであった。

## 【 0 0 4 5 】

実施例1、2、3、4、5で得られた硬化物の特性を以下の方法により評価した。

ガラス転移温度（Tg）：動的粘弾性測定（DMA）により求めた。振動周波数10Hzで測定を行った。

誘電率、誘電正接：空洞共振振動法により求めた。

## 【 0 0 4 6 】

以上の物性の評価結果を表1に示す。

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	硬化物ハ	硬化物ト	硬化物ヲ	硬化物レ	硬化物ラ
T <sub>g</sub> (°C)	188	192	190	202	191
誘電率 (1GHz)	2.80	2.82	2.79	2.80	2.78
誘電正接 (1GHz)	0.0055	0.0053	0.0053	0.0054	0.0052

【 0 0 4 7 】

## 【発明の効果】

本発明のビニル化合物は、高いガラス転移温度を有し、低誘電率、低誘電正接である硬化物を与えることから、高機能性高分子材料として極めて有用であり、さらに、熱および光で硬化可能であり、熱的、電氣的に優れた材料として各種コーティング剤、UV塗料、接着剤、レジスト、ビルドアップ積層板材料などの幅広い用途に使用することができる。

特 2 0 0 2 - 2 2 4 9 3 7

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、電気特性の優れたビニル化合物を得る。【解決手段】 2官能PPEオリゴマーの末端をビニル基に変換した化合物は反応性に富み、その硬化物はガラス転移点が高く、低誘電率、低誘電正接でありPPEの優れた性質を受け継いだバランスのとれた特性を有していた。

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2002-224937
受付番号	50201141680
書類名	特許願
担当官	川崎 津夜子 1355
作成日	平成 14 年 8 月 5 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

明細書に【特許請求の範囲】の欄名を加入しました。

訂正前内容

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 ビニル化合物およびその硬化物  
【請求項 1】 . . . . .  
【請求項 2】 . . . . .  
【請求項 3】 . . . . .  
【請求項 4】 . . . . .

訂正後内容

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 ビニル化合物およびその硬化物  
【特許請求の範囲】  
【請求項 1】 . . . . .  
【請求項 2】 . . . . .  
【請求項 3】 . . . . .  
【請求項 4】 . . . . .

次頁無



特 2 0 0 2 - 2 2 4 9 3 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 4 9 3 7
受付番号	5 0 2 0 1 1 4 1 6 8 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 8 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月 1日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 . 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社